

- [9] *M. Fărcașiu, D. Fărcașiu, J. Slutsky & P. von R. Schleyer*, *Tetrahedron Letters* 1974, 4059.
 [10] *R. K. Murray, Jr. & K. A. Babiak*, *Tetrahedron Letters* 1974, 311.
 [11] *H. W. Whitlock, Jr. & M. W. Siefsten*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 4929 (1968).
 [12] *L. A. Spurlock & K. P. Clark*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 5349 (1972).
 [13] *R. K. Murray, Jr. & K. A. Babiak*, *Tetrahedron Letters* 1974, 319.
 [14] *R. E. Portmann & C. Ganter*, *Helv.* 56, 1962 (1973).
 [15] *J. Casanova, Jr., R. E. Schuster & N. D. Werner*, *J. chem. Soc.* 1963, 4280.
 [16] *R. S. Monson*, *Advanced Organic Synthesis*, S. 36, Academic Press, New York & London 1971.

156. Bis(silyl)chelate-Komplexe des Eisens

von **Walter Fink**¹⁾

Monsanto Research S.A., Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich

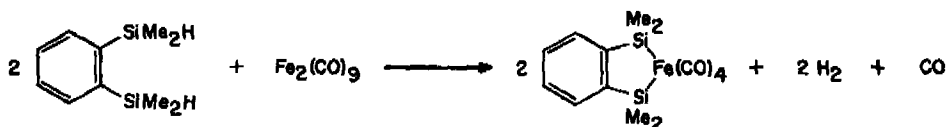
(28. IV. 75)

Summary. The reaction of $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ with 1,2-bis(dimethylsilyl)benzene, 1,2,4,5-tetrakis(dimethylsilyl)benzene and *vic*-tetrakis(dimethylsilyl)benzene affords bis(silyl)chelat complexes of iron.

Poly(silyl)benzole mit *ortho*-ständigen, funktionellen Dimethylsilylgruppen reagieren bevorzugt zum Ringsystem der Benzo[*c*]disilole; die Hydrolyse ergibt Benzo[*c*] [1,2,5]oxadisilole [1], die Umsetzungen mit Platin-Phosphin-Komplexen sowie Kobaltcarbonylen liefern die Bis(silyl)chelate-Komplexe der entsprechenden Metalle (Benzo[*c*] [2,1,3]metall-disilole) [2].

Wie gefunden wurde, setzen sich Poly(dimethylsilyl)benzole auch sehr leicht mit Diisen-enneacarbonyl zu Bis(silyl)chelate-Komplexen des Eisens um.

1,2-Bis(dimethylsilyl)benzol [1] reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Cyclohexan bei 45-50° (4 Std.) in 78% Ausbeute nach



1

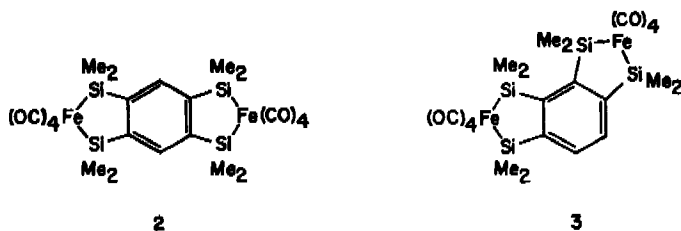
zu sublimierbarem (Sublimationsp. 38-40°/0,005Torr) Benzo[*c*] [2,1,3]ferradisilol **1** vom Smp. 47° [NMR.²⁾ (60 MHz, CCl_4): 0,70 (*s*, 12 H, Methyl), 7,35 (*m*, 4 H-arom.); MS. (70 eV): 360/6 (M^+), 345/3, 332/46, 304/7, 289/5, 276/44, 248/100].

In analoger Reaktion liefert 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylsilyl)benzol mit einem Mol/Äquiv. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ das Benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]bis[2,1,3]ferradisilol **2** vom Smp. 298° (Hexan) [Ausbeute 92%, NMR. (CDCl_3): zwei Signale bei 0,73 (*s*, 24 H, Methyl) und 7,65 (*s*, 2 H-arom.); MS. (70 eV): 641/9 ($M^+ - 1$), 613/74, 557/48, 529/30, 501/100, 473/34, 445/34, 417/52], bzw. das *vic*-Tetrakis(dimethylsilyl)benzol den Komplex **3**

¹⁾ Experimentell mitbearbeitet von *A. Wenger*.

²⁾ Chemische Verschiebungen (δ) in ppm relativ zu Tetramethylsilan = 0; *s* = Singulett, *m* = Multipllett.

[Smp. 228–230° (Hexan), Ausbeute 84%; NMR. (CDCl₃): 0,68 (s, 12 H Methyl), 0,93 (s, 12 H, Methyl), 7,53 (s, 2 H-arom.); MS. (70 eV): 641/5 (M⁺ - 1), 613/50, 557/56, 501/100, 473/27, 445/54, 417/54].



Die IR.-Spektren der Komplexe (in Cyclohexan) zeigen neben den charakteristischen Banden des aromatischen und aliphatischen Teils sowie von $\nu(\text{Si-CH}_3)$, die Absorptionen terminaler CO-Gruppen bei 2070–1975 cm^{-1} , jedoch keine Banden von Brücken-CO-Liganden.

Die luftstabilen, in unpolaren Lösungsmitteln gut löslichen Verbindungen kristallisieren in stark lichtbrechenden, farblosen Kristallen. Auffallend ist die hohe thermische Beständigkeit von **2** (nur geringe Zersetzung beim Schmelzpunkt) sowie der bei allen Komplexen im NMR.-Spektrum zu beobachtende starke Abschirmungseffekt der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Fink, *Helv.* 57, 1010 (1974).
 [2] W. Fink, in Vorbereitung.

157. Photoaffinitätsmarkierung von Chymotrypsin.

Synthese der photolysierbaren Liganden

von Emanuel Escher und Robert Schwyzer¹⁾

Institut für Molekularbiologie und Biophysik
 Eidgenössische Technische Hochschule, CH -8049 Zürich

(6. VI. 75)

Summary. The syntheses of *m*-azido-L-phenylalanine, *p*-azido-*o*-nitro-L-phenylalanine, Z · Ala-Ala-Xxx · OH, and Z · Ala-Ala(β -³H)-Xxx · OH, with Xxx = Phe, Phe(*p*-NO₂), Phe(*p*-N₃), Phe(*m*-N₃), and Phe(*p*-N₃, *o*-NO₂) are described. The tripeptides with substituted phenylalanine residues are reversible inhibitors of chymotrypsin in the dark, and irreversible ones in the light. Photoaffinity labelling of chymotrypsin has been reported by the authors in *FEBS Letters* 46, 347 (1974).

Photoaffinitätsmarkierung bedeutet den covalenten Einbau durch photolytische Prozesse eines radioaktiv markierten oder sonstwie gekennzeichneten Liganden in

¹⁾ Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit. Die Abkürzungen entsprechen den Empfehlungen der IUPAC-IUB Kommission für biochemische Nomenklatur, vgl. E. Wünsch: «Synthese von Peptiden», Bd. 15, Teil 1 von «Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie», E. Müller, Herausgeber, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1974.